

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-23865

(24) (44)公告日 平成 6 年(1994) 3 月30日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 G 9/13

G 0 3 G 9/ 12

3 2 1

発明の数 1 (全 10 頁)

(21)出願番号 特願昭59-36787

(22)出願日 昭和59年(1984) 2 月28日

(65)公開番号 特開昭60-179750

(43)公開日 昭和60年(1985) 9 月13日

(71)出願人 999999999

富士写真フィルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 加藤 栄一

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 石井 一夫

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 石橋 寛

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

(72)発明者 世羅 英史

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真  
フィルム株式会社内

審査官 後藤 千恵子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 静電写真用液体現像剤

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】電気抵抗が $10^9 \Omega$ ・以上、かつ誘電率が3.5以下の非水溶媒中に少なくとも樹脂を主成分とするトナーを分散した静電写真用液体現像剤において、該樹脂が、重合して該樹脂を前記非水溶媒に可溶となしうる少なくとも1種以上の単量体と無水マレイン酸とを構成単位として有する共重合体と1級アミノ化合物または1級アミノ化合物および2級アミノ化合物との反応により得られる高分子化合物であり、かつ該樹脂が、半マレイン酸アミド成分とマレインイミド成分とを繰返し単位として有する高分子化合物であることを特徴とする静電写真用液体現像剤。

【発明の詳細な説明】

(発明の利用分野)

本発明は、静電潜像の現像剤に関するものであり、更に

2

詳しくは、電子写真工程もしくは静電記録工程において静電潜像を可視像に変換するための改良された液体現像剤に関するものである。この改良された現像剤は、絶縁性表面上の静電潜像を、正に荷電されたトナー粒子をもつて現像する場合に特に好適である。

(従来技術)

電子写真の工程において、例えば、先ず比較的導電性が高い支持体上に光導電性酸化亜鉛より成る感光層が設けられている様な記録材料の表面が、暗所において一様に負に帯電される。そして被写体となる原像の光学像を帯電された感光層上に投影することにより、照射される光の強さに応じて一様な帯電表面の部分的な放電を生ぜしめ、静電潜像を形成させる。

この静電潜像に、検電性トナー粒子を作用させることにより可視像が作られる。この可視像は、エレクトロフ

アツクス法においては光導電性表面に直接定着される。あるいは上記静電潜像又は可視像をチャージ転写、押圧転写、磁気転写などの転写工程を経て所望の支持体表面に転写し定着させる。

又、通常の複写においては、陽画原版から陽画複写を得ることが要求される。従つて感光層表面が、負に帯電されて使用される場合には、検電性トナー粒子は、強く且つ安定した正の荷電を有していることが要求される。正荷電を有するトナー粒子を含有して成る液体现像剤は、既に多種類市販されている。

しかし、これらの市販現像剤は全て線画オリジナルもしくは網点画像オリジナルの複写用として設計されたものであつて連続階調像再現には適していない。即ち、これらの現像剤を用いて連続階調像を複写した場合には、充分な画像濃度が得られず、且つ画像に流れ状欠陥（いわゆるストリーク）が生じ易く、さらには非画像部へのトナー析出（カブリ）が起こり易いことが判明した。

これらの問題点を改良しかつ良好な連続階調像が得られる現像剤として、ジイソブチレン-マレイン酸共重合体の半アルキルアミド化合物を荷電調節剤として用いることが特公昭49-26594号公報（米国特許第4062789号）等）に開示されている。

しかしながら、本発明者等の実験結果によれば、現像剤中のトナー粒子の正荷電の保持は強固で極性が変換する様なことはないが、現像装置にこの現像剤を入れて現像を1000回以上といった多数回繰返して使用してゆくと、次第に得られる複写画像の鮮明さが失われてくるということが判明した。これは、画像面に付着するトナー粒子の量が少なくなり、上記欠点を生ずるとともに形成した画像の定着後の強度が充分でなくなるという問題ともなつた。従つて、これらの現像剤を用いて、酸化亜鉛感光紙上に画像を形成し、オフセット印刷版として用いた場合には、印刷インクに対する感脂性及び耐刷枚数が不十分となるという問題を生じた。又、転写工程を経て得られた複写画像の画質も著しく劣化した。

#### （発明の目的）

本発明は以上の様な従来の液体现像剤の有する問題点を改良するものである。

本発明の目的は、良好な連続階調像の優れた画質を与え且つ長時間連続使用しても濃度低下、細線の欠陥、カブリの増加等の画質劣化を生じない、優良な液体现像剤を提供することである。

本発明の他の目的は、優れた印刷インク感脂性と耐刷性を有するオフセット印刷用原版の電子写真法による非常に多数枚の、連続作成を可能にする液体现像剤を提供することである。

本発明の他の目的は、前記用途に加えて、各種静電写真用及びチャージ転写等の各種転写用として適切な液体现像剤を提供することである。

#### （発明の構成）

本発明は、電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、かつ誘電率が3.5以下の非水溶媒中に、少なくとも樹脂を主成分とするトナーを分散した静電写真用液体現像剤において、該樹脂が、重合して該樹脂を前記非水溶媒に可溶となしうる少なくとも1種以上の単量体と無水マレイン酸とを構成単位として有する共重合体と1級アミノ化合物または1級アミノ化合物および2級アミノ化合物との反応により得られる高分子化合物であり、かつ該樹脂が、半マレイン酸アミド成分とマレインイミド成分とを繰返し単位として有する高分子化合物であることを特徴とする静電写真用液体現像剤である。

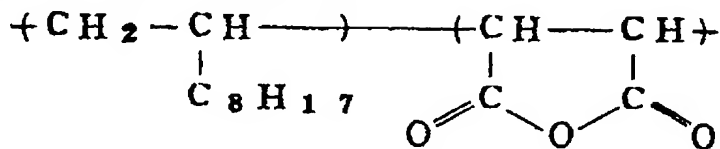
本発明の共重合体を構成する非水溶媒に可溶な重合体を形成しうる単量体とは、重合可能なアルケン類、シクロアルケン類、スチレン類、ビニルエーテル類、アリルエーテル類、カルボン酸ビニルエステル類あるいはアリルエステル類、メタクリル酸あるいはアクリル酸のエステル類等である。更に説明すると単量体は、総炭素数3~40の置換されてもよいアルケン類（例えば、プロペン、ブテン、塩化ビニリデン、 $\omega$ -フエニル-1-プロペン、アリルアルコール、ヘキセン、オクテン、2-エチルヘキセン、デセン、ドデセン、テトラデセン、ヘキサデセン、オクタデセン、ドコセン、エイコセン、10-ウンデセン酸ヘキシル等）、総炭素数5~40のシクロアルケン類（例えば、シクロペンテン、シクロヘキセン、ピシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプテン-2、5-シアノピシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプテン-2等）、総炭素数8~40の置換されてもよいスチレン類（例えばスチレン、4-メチルスチレン、4-nオクチルスチレン、4-ヘキシルオキシスチレン等）、総炭素数1~40の脂肪族基置換ビニルエーテルあるいは、アリルエーテル類〔脂肪族基として、置換されてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドコサニル基、クロロエチル基、2-エチルヘキシル基、4-メトキシブチル基、等）、置換されてもよいアラルキル基（例えばベンジル基、フエネチル基等）、置換されてもよいシクロアルキル基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等）又は、置換されてもよいアルケニル基（例えば2-ペンテニル基、4-プロピル-2-ペンテニル基、オレイル基、リノレイル基等）等が挙げられる〕、総炭素数6~40の芳香族基置換ビニルエーテルあるいはアリルエーテル類〔芳香族基として、例えばフエニル基、4-ブトキシフエニル基、4-オクチルフエニル基等〕、総炭素数2~40の置換されてもよい脂肪族カルボン酸のビニルエステルあるいはアリルエステル類（例えば酢酸、吉草酸、カプロン酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリステン酸、パルミナン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ソルビン酸、リノール酸のエステル類等）、総炭素数6以上の芳香族カルボン酸のビニルエステルあるいはアリルエステル類

(例えば安息香酸、4-ブチル安息香酸、2, 4-ブチル安息香酸、4-ヘキシルオキシ安息香酸のエステル類等)、又はアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、クロトン酸等の不飽和カルボン酸の総炭素数1~32の置換されてもよい脂肪族基エステル類(例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、デシル基、2\*

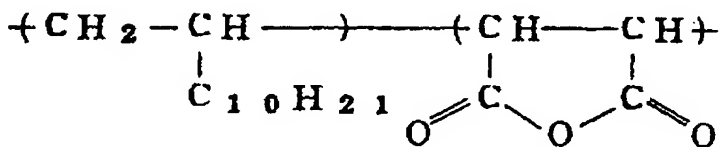
\*-ヒドロキシエチル基、N, N-ジメチルアミノエチル基等)等が挙げられる。

これらの単量体と無水マレイン酸との共重合体について、更に具体的に例示するが、以下の化合物例に限定されるものではない。

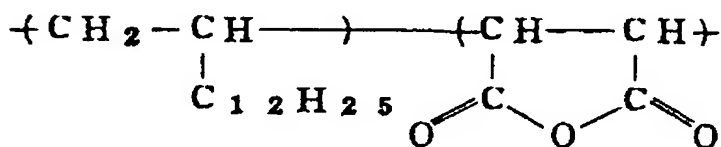
(1)



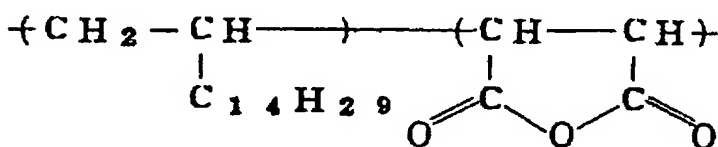
(2)



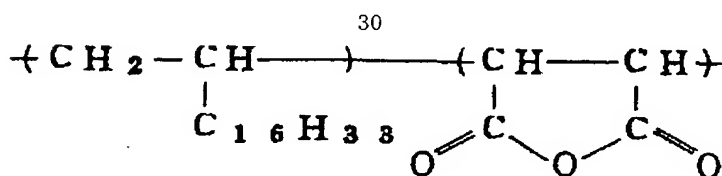
(3)



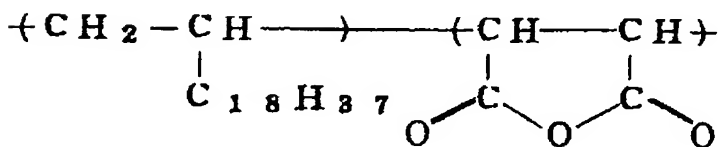
(4)



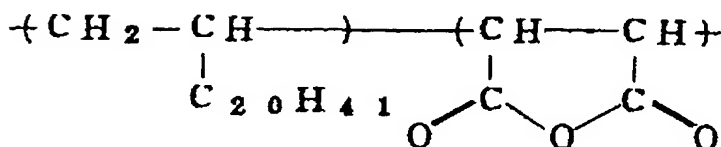
(5)



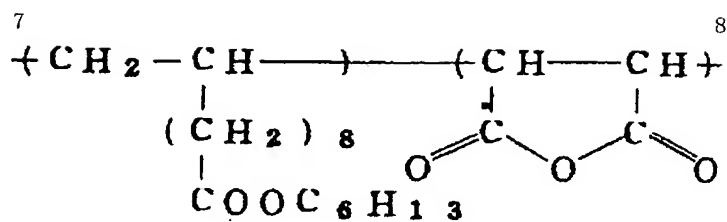
(6)



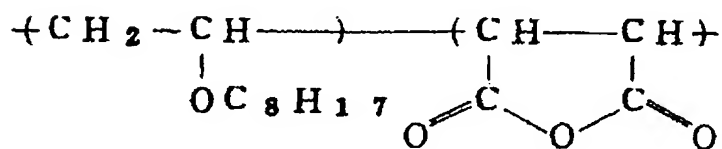
(7)



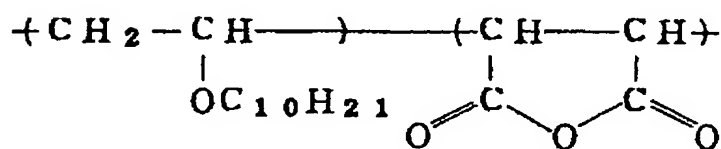
(8)



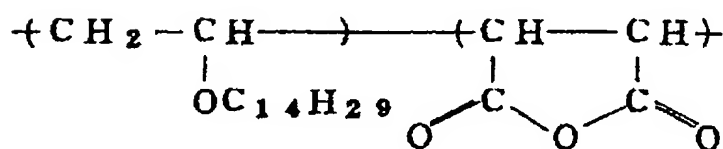
(9)



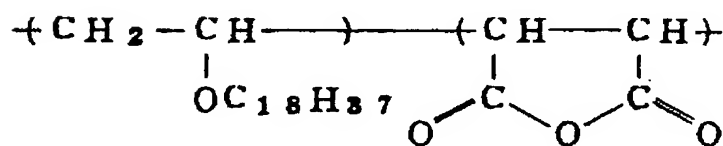
(10)



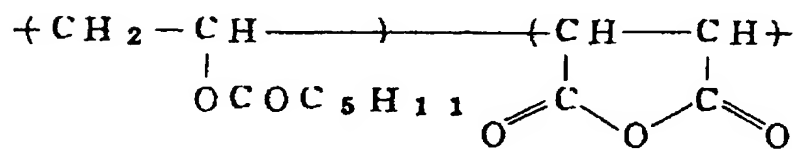
(11)



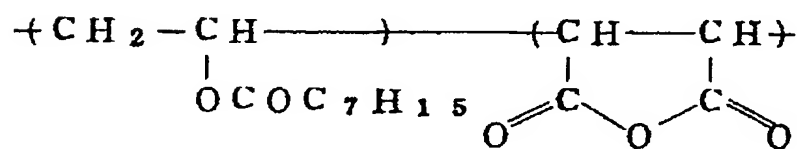
(12)



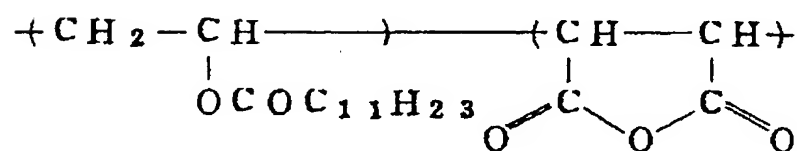
(13)



(14)

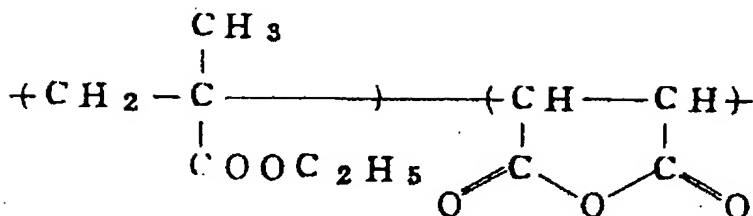


(15)



(16)



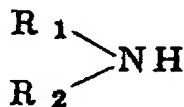


上述の如き、無水マレイン酸を含む共重合体は、従来公知の方法に従つて製造することができる。例えば小田良平編、「近代工業化学第16巻、高分子工業化学I上」281頁（朝倉書店刊）、J. Brandrup等著、「Polymer Hand book 2nd, Edition, John Wiley & Sons, New York, 第2章等の総説引列の公知文献等に詳細に記載されている。

本発明に供される新規な化合物は、前記の無水マレイン酸を含む共重合体とアミノ化合物との反応体であるが、アミノ化合物としては下記一般式（I）で示される１級アミノ化合物、又は一般式（I）で示される１級アミノ化合物及び一般式(II)で示される２級アミノ化合物が用いられる。

一般式 (I)  $R_1NH_2$

### 一般式(II)



式中、 $R_1$  及び  $R_2$  は脂肪族基、脂環式炭化水素基、芳香族基又は複素環基を表わし、一般式(II)の  $R_1$  及び  $R_2$  は同じでも異なつてもよい。好ましくは、炭素数 1 ～ 32 の置換されてもよいアルキル基（例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基、テトラデシル基、ヘキサデシル基、オクタデシル基、ドコサニル基、クロロエチル基、シアノエチル基、4-ブトキシプロピル基、2-エチルヘキシル基、N、N-ブチルアミノプロピル基等）、炭素数 3 ～ 32 の置換されてもよいアルケニル基（例えばアリル基、2-ペンテニル基、4-プロピル-2-ペンテニル基、デセニル基、オレイル基、リノレイル基等）、炭素数 7 ～ 36 の置換されてもよいアラルキル基（例えばベンジル基、フェネチル基等）、炭素数 5 ～ 32 の置換されてもよい脂環式炭化水素基（例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビスクロ〔2, 2, 1〕-ヘプチル基、シクロヘキセニル基等）、炭素数 6 ～ 38 の置換されてもよいアリール基（例えばフェニル基、トリル基、4-ブチルフエニル基、4-デシルフェニル基、4-ブトキシフェニル基、等）又は、原子数 5 以上の複素環基（例えば、フリル基、チエニル基等）を表わす。一般式(II)の場合、 $R_1$  と  $R_2$  は、炭素原子で閉環されてもよく又環内にヘテロ原子を含んでよい（例えばモルホルル基など）。

本発明に用いられる好ましいアミノ化合物の具体的例として、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ドデシルアミン、テトラデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ステアリルアミン、ドコサニルアミン、2-エチルヘキシルアミン、3, 3-ジメチルペンチルアミン、アリルアミン、ヘキセニルアミン、ドデセニルアミン、テトラデセニルアミン、ヘキサデセニルアミン、オクタデセニルアミン、2-ノニル-2-ブテニルアミン、アリルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、4-n-オクチルアニリン等が挙げられる。

20 本発明のアミノ化合物との反応体である高分子化合物は、半マレイン酸アミド成分及びマレインイミド成分を含むことを特徴とするが、本発明の化合物は、高分子化合物中のマレイン酸無水物成分と一級アミノ化合物との高分子反応で半マレイン酸アミド共重合体とし更に脱水閉環反応を行なうことで半マレイン酸アミド成分の一部をマレインイミド成分に変えることによつて容易に製造することができる。

即ち、カルボン酸無水物及びアミノ化合物と反応を生ずることなく且つ下記反応温度において両者を溶解しうる有機溶媒中〔例えば、炭化水素類（例えば、デカン、アイソパーG、アイソパーH、シエルゾル71、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン等）、ケトン類（例えばメチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等）、エテル類（例えばジオキサン、テトラヒドロフラン、アニソール等）、ハロゲン化炭化水素（クロロホルム、ジクロロエチレン、メチルクロロホルム等）、ジメチルホルムアミド又はジメチルスルホキシド等が挙げられ、単独あるいは混合して使用する〕において、該化合物を混合し、温度60℃～200℃、好ましくは100℃～180℃で、1時間～80時間、好ましくは3～15時間反応させる。又、本反応において、有機塩基（例えば、トリエチルアミン、ジメチルアニリン、ピリジン、モルホリン等）あるいは無機又は有機酸（例えば硫酸、メタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸など）を触媒量用いると反応が促進される。あるいは、通常の脱水剤（例えば、五酸化リン、ジシクロカルボキシジミド等）を併用してもよい。

本反応により得られる反応体は、上述の如く、高分子化合物中に、半マレイン酸アミド体とマレインアミド体とを含有する高分子化合物であるが、半マレイン酸アミド

体とマレインアミド体の存在比は10:90から90:10であり、好ましくは30:70から70:30である。また高分子化合物を構成する、非水溶媒に可溶な重合体を形成しうる単量体部分と無水マレイン酸部分とは重量比で10:90から99.5:0.5であり、好ましくは70:30から30:70である。高分子化合物の分子量は1000から50万であり、好ましくは5000から5万である。

本発明の化合物は特公昭49-26594号公報記載のジイソブチレン-マレイン酸共重合体の半アルキルアミド化合物に比べ、本発明の化合物類を用いた液体現像剤は、いずれも現像使用回数が飛躍的に向上するとともに、長期間保存しても、性能の変化が殆んど見られないことを見出した。

本発明に用いる、電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上、誘電率が3.5以下の非水溶媒として、好ましくは直鎖状又は分岐状の脂肪族炭化水素、脂環式炭化水素、芳香族炭化水素あるいはハロゲン化炭化水素等を用いることができる。揮発性・安定性・毒性・臭気等の点からより好ましくは、オクタン、イソオクタン、デカン、イソデカン、ノナン、ドデカン、イソドデカン、デカリン、イソパラフィン系の石油溶剤であるアイソパーE、アイソパーG、アイソパーH、アイソパーL（エクソン社商品名）、シエルゾル71（シエル社商品名）、アムスコOMS、アムスコ460（スピリッツ社商品名）等を単独あるいは混合して用いる。

本発明に用いるトナー粒子としては特に指定されるものでなく従来公知のものを使用することができる。例えば、トナー粒子の主要な構成部分である樹脂は、該有機溶媒に実質的に不溶な樹脂であれなくても良く、例えばアクリル樹脂、エステル樹脂、アミド樹脂、アルキレン樹脂、フェノール変性アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、ロジン、合成ゴム等の合成又は天然樹脂等が挙げられる。該液体現像剤に供し得る樹脂分散物は当該業者間では、公知の方法に従って作製することができる。

例えば、所望の樹脂を非極性溶媒中に分散し、ボールミルあるいは高速攪拌機で混練して製造する方法がある。又、単量体では、非極性溶媒に溶解し、重合して樹脂になると該溶媒に不溶となる単量体を、重合して該溶媒中に分散した樹脂を得るいわゆる重合造粒法が知られている。例えば、K. E. J. Barrett, [Dispersion Polymerization in Organic Media] John Wiley and Sons, London, 1974、米国特許第3637569号、米国特許第3753760号等に記載の方法に従って作製することができる。

得られる分散樹脂物の粒径は、5ミクロン以下特に2ミクロン以下とすることが、連続階調像を得るのに望ましい。

トナー粒子の他の主要な構成成分である着色剤としては、特に指定されるものではなく従来公知の各種顔料又

は染料を使用することができる。該着色剤は単独で前記非水溶媒中に分散促進剤等を併用して分散させて使用してもよいし、着色剤表面にポリマーを化学的に結合させた、グラフト型粒子（例えばグラフトカーボン：三菱ガス化学製商品名）にして使用してもよい。又上記した樹脂中に着色剤を含有させて用いてもよい。

該分散樹脂を着色する方法として例えば特開昭48-75242等で公知の方法である分散機（ペイントシェーカー、コロイドミル、振動ミル、ボールミルなど）を用いて物理的に樹脂中に分散する方法があり、使用する顔料・染料は非常に多く知られている。例えば磁性酸化鉄鉄粉、カーボンブラック、ニグロシン、アルカリブルー、ハンザイエローキナクリドンレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニンブラック、ベンジジンイエロー等が挙げられる。

他の着色の方法として、特開昭57-48738等に記載の如く、分散樹脂物を好ましい染料で加熱染色する方法がある。

例えば、ハンザイエロークリスタルバイオレット、ビクトリアブルー、マラカイトグリーン、セリトンプアストレッド、デスパースイエロー、デスパースレッド、デスパースブルー、ソルベントレッド等が挙げられる。

更に他の着色の方法として、分散樹脂と染料を化学的に結合させる方法がある。例えば特開昭53-54029等では、樹脂と染料とを反応させる方法あるいは、特公昭44-22955等では重合することで不溶化し分散し得る樹脂の単量体に色素を予め結合させておく方法が知られており、これらを使用することができる。

上述の樹脂あるいは着色剤を該非水溶媒中に安定に分散させるために、従来公知の分散安定剤を用いることができる。即ち、各種の合成樹脂又は天然樹脂を単独あるいは2種以上の組合せにして用いることができる。例えば、総炭素数4から30のアルキル鎖〔ハロゲン原子、ヒドロキシル基、アミノ基、アルコキシ基等の置換基を含有してもよくあるいは酸素原子などのヘテロ原子で主鎖の炭素-炭素原子結合が介されていてもよい〕を有するアクリル酸又はメタクリル酸のアルキルエステル、脂肪酸のビニルエステル、あるいはビニルアルキルエーテル又はブタジエン、イソプレン、ジイソブチレン等のオレフィン等の単量体の重合体又は2種以上の組合せによる共重合体、更には、上記のような脂肪族炭化水素系溶剤に可溶な重合体を形成する単量体と下記の様な各種の単量体1種以上との共重合体を用いることができる。

例えば、酢酸ビニル、アクリル酸、又はメタクリル酸、クロトン酸のメチル、エチル、n-プロピルあるいはiso-プロピルエステル、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンの如きスチレン誘導体、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、イタコン酸、の如き不飽和カルボン酸又はその無水物、ヒドロキシエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリ

レート、N-ビニルピロリドン、アクリルアミド、アクリロニトリル、2-クロロエチルメタクリレート、2, 2, 2-トリフロロエチルメタクリレートの如き、ヒドロキシ基、アミノ基、アミド基、シアノ基、スルホン酸基、カルボニル基、ハロゲン原子、ヘテロ環等の各種極性基を含有する単量体などを挙げることができる。

あるいは、上記の合成樹脂の他に、アルキッド樹脂、各種の脂肪酸で変性したアルキッド樹脂、アミノ油変性ポリウレタン樹脂などの樹脂も用いることができる。

本発明の液体现像剤の主要な各組成成分の量について説明すれば、下記の通りである。

樹脂及び着色剤を主成分として成るトナー粒子は、担体液体1000重量部に対して0.5重量部〜50重量部が好ましい。0.5重量部以下であると画像濃度が不足し、50重量部以上であると非画像部へのカブリを生じ易い。上述した分散安定剤等の担体液体可溶性樹脂も必要に応じて使用され、担体液体1000重量部に対して0.5重量部〜100重量部程度加えることができる。

荷電調節剤である本発明の新規化合物は、担体液体に対して極く微量で著しい効果を生じ担体液体1000重量部に対して0.001〜0.5重量部が最良である。

この下限以下では、トナー粒子の正の荷電保持が不安定となり、上限を越えると現像剤の電気抵抗が低下して得られる画像濃度を低くする。

他に必要に応じて各種添加剤を加えても良く例えば、原崎湧次、「電子写真」第16巻第2号44頁に具体例が挙げられている。

以上の如き液体现像剤の添加物総量は、現像剤の電気抵抗によつてその上限が規制される。即ちトナー粒子を除去した状態の液体现像剤の電気抵抗が $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下になると良質の連続階調像が得られ難くなるので、各添加物の各添加量を、この限度内でコントロールすることが必要である。

以下に本発明の実施例を提示するが、これに限定されるものではない。

#### 中間体製造例1：中間体の具体例(2)

無水マレイン酸98g、1-ドデセン252g及びトルエン816gの混合物を、窒素雰囲気下撹拌しながら温度85℃に加温した。

その温度で、開始剤：過酸化ベンゾイル6.0gを添加して3時間撹拌し更に、過酸化ベンゾイル6.0gを添加して4時間撹拌した。

得られたポリマー溶液の固形分は22.5%であつた。

#### 中間体製造例2：中間体の具体例(5)

無水マレイン酸98g、1-オクタデセン378g及びトルエン1850gの混合物を、窒素雰囲気下撹拌しながら温度90℃に加温した。

その温度で、開始剤：過酸化ベンゾイル7.0gを添加して3時間撹拌した後、過酸化ベンゾイル7.0gを添加して5時間撹拌した。

得られたポリマー溶液の固形分は14.8%であつた。

#### 中間体製造例3：中間体の具体例(15)

無水マレイン酸49g、ラウリン酸ビニル135g及びメチルイソブチルケトン430gの混合物を、窒素雰囲気下、撹拌しながら温度80℃に加温した。その温度で過酸化ベンゾイル2.4gを添加して3時間撹拌した後更に過酸化ベンゾイル2.4gを添加して5時間撹拌した。冷却後、アセトニトリル3.0ℓ中に撹拌しながら上記反応溶液を10分間にわたつて加え、そのまま30分間撹拌した。沈殿した固体をろ集・減圧乾燥して、白色固体185gを得た。

#### 中間体製造例4：中間体の具体例(16)

無水マレイン酸49g、ステアリン酸ビニル186g及びトルエン550gの混合物を、窒素雰囲気下、撹拌しながら温度85℃に加温した。

その温度で過酸化ベンゾイル4.0gを添加して3時間撹拌した後、更に過酸化ベンゾイル4.0gを添加して4時間撹拌した。

上記反応溶液を、冷却後、アセトニトリル3.0ℓ中に撹拌しながら10分間にわたつて加え、そのまま30分間撹拌した。

沈殿した固体をろ集・減圧乾燥して、白色固体165gを得た。

#### 中間体製造例5：中間体の具体例(12)

無水マレイン酸49g、n-オクタデシル・ビニルエーテル178g及びトルエン835gの混合物を、窒素雰囲気下、撹拌しながら温度70℃に加温した。

その温度で、2, 2'-アゾビス・イソブチロニトリル2.1gを添加して3時間撹拌した後、更に2, 2'-アゾビス・イソブチロニトリル2.1gを添加し、温度85℃に上げて4時間撹拌した。冷却後この反応液を、アセトニトリル5.0ℓ中に撹拌しながら10分間で加え、そのまま30分間撹拌した。沈殿した固体をろ集・減圧乾燥して白色固体167gを得た。

#### 化合物製造例1

中間体製造例1で得たポリマー溶液100g、n-オクタデシルアミン23.2g及びピリジン2gの混合物を温度100℃で8時間撹拌した。冷却後この反応液をメタノール800ml中に撹拌しながら15分間で加え、そのままさらに1時間撹拌した。

沈殿した固体をろ集・減圧乾燥して淡黄白色固体37gを得た。高速液体クロマトグラフ法で測定した分子量は、11000であつた。又、水酸化カリウムエタノール溶液で中和滴定した結果から、半マレイン酸アミド成分とマレインイミド成分の割合は6：4であつた。

#### 化合物製造例2

中間体製造例2で得たポリマー溶液100g、n-ヘキサデシルアミン11.6g及びピリジン1.0gの混合物を、加熱して溶媒還流下6時間撹拌した。冷却後、この溶液をメタノール600ml中に、撹拌しながら15



分間で加えそのまま攪拌した。沈殿した固体を沪集・減圧乾燥後、淡白黄色の固体22.6gを得た。

高速液体クロマトグラフ法で測定した分子量は7000であつた。中和滴定の結果から半マレイン酸アミド成分とマレインイミド成分の割合は、50:50であつた。

#### 化合物製造例3

中間体製造例2で得たポリマー容液100g、N-メチル-オクタデシルアミン4.0g及びピリジン1.5gの混合物を温度100℃に加熱して10時間攪拌した。その後、n-ヘキシルアミン1.8gを添加し、同温度で8時間攪拌した。冷却後、この溶液をメタノール1ℓ中に攪拌しながら15分間で加えそのまま1時間攪拌した。析出した固体を沪集し減圧乾燥して、淡黄色の固体17.5gを得た。

高速液体クロマトグラフ法で測定した分子量は7000であつた。中和滴定の結果から、半マレイン酸アミド成分とマレインイミド成分の割合は7:3であつた。

#### 化合物製造例4

中間体製造例4で得た白色固体27g及びn-オクチルアミン13g、ピリジン0.8g及びジオキサン100gの混合物を温度110℃にて6時間攪拌した。冷却後、メタノール1ℓ中に15分間で、攪拌下加えそのままさらに1時間攪拌した。

析出した固体を沪集し減圧乾燥して、淡白黄色の固体34gを得た。高速液体クロマトグラフ法で測定した分子量は17,000であつた。中和滴定の結果から、半マレイン酸アミド成分とマレインイミド成分の割合は、7:3であつた。

#### 化合物製造例5

中間体製造例5で得た固体39.4g、n-オクタデシルアミン26.9g、ピリジン2.3g及びキシレン100gの混合物を、温度120℃で5時間攪拌した。冷却後、メタノール1.0ℓ中に、15分間で攪拌しながら投入しさらに、そのまま1時間攪拌した。沈殿した固体を沪集・減圧乾燥し淡黄白色固体57gを得た。

高速液体クロマトグラフ法で測定した分子量は19000であつた。又、中和滴定の結果から、半マレイン酸アミド成分とマレインイミド成分の割合が4:6であつた。

#### 実施例1

ポリ(ラウリルメタクリレート)14g、酢酸ビニル100g及びイソドデカン385gの混合溶液を、窒素気流下攪拌しながら、温度70℃に加熱した。2,2'-アゾビス(イソブチルニトリル)1.7gを加え4時間\*

\*反応した後冷却し、200メッシュユニロン布を通した。

重合率83%で平均粒径0.18μmの白色の樹脂分散物を得た。

ポリ(ラウリルメタクリレート)10g、ニグロシン10g及びイソドデカン30gをガラスビーズと共に、ペイントシェーカーに入れ2時間分散してニグロシンの微小な分散物を得た。

上記した白色の樹脂分散物32g、上記したニグロシン分散物2.5g、化合物製造例1で得たポリマー0.03gをイソドデカン1ℓに分散することにより静電写真用液体現像剤を作製した。

得られた液体現像剤を富士全自動製版機ELP280

(富士写真フイルム(株)製)の現像剤として用い、印刷マスター用電子写真感光材料としてELPマスター

(富士写真フイルム(株)製)を用いて、連続階調を有する陽画原稿からELPマスターに画像を形成させてマスタープレートを得た。得られたマスタープレートの画像は良好な連続階調像であり、画像の光学濃度の最大は1.51で最小(カブリ)は0.06であつた。なお画像の色調は温調であつた。同様にしてELPマスター2000枚を処理し、2000枚目のマスタープレートの画像の光学濃度を調べたところ最大は1.48であり、濃度の低下が少なく、最小は0.06であり変化がなかった。また、最初に処理したものと2000枚目のものの画像を観察したところ、いずれも非常に鮮明な画像であつた。

次に、前記の1枚目と2000枚目のマスタープレートの非画像部を不感脂化処理して、それぞれを印刷版とし、3000枚の印刷を行つた。いずれの版で印刷したものも、3000枚目の印刷物は鮮明であり、細線の切れもなく、カブリもなかった。

#### 実施例2～6

実施例1の液体現像剤の調製において、本願発明の化合物製造例1のポリマー〔荷電調節剤〕の代りに表1に示すポリマーに替える他は実施例1と同じ様にして静電写真用液体現像剤を調製した。なお比較のために公知の荷電調節剤であるジイソブチレン-マレイン酸半オクタデシルアミド共重合体を用いたものも調製した。得られた液体現像剤を、実施例1と同じ様にして試験し、1枚目のマスタープレートの画像の最高濃度と、同じ画像部の2000枚目のマスタープレートの最高濃度を測定し両者の変化率を下記の式によつて求めた。

$$\text{変化率(\%)} = 100 - \left[ \frac{2000 \text{ 枚目の画像濃度}}{1 \text{ 枚目の画像濃度}} \right] \times 100$$

次に1枚目と2000枚目のマスタープレートを実施例 50 1と同様に印刷版として用いて3000枚印刷し、印刷

物の画像を観察した。これらの結果を表1に示す。

表

1

実施例No (本願との関係)	ポリマー 〔荷電調節剤〕	マスタープレートの 画像濃度			印刷画像	
		1枚目	2000枚目	変化率 (%)	1枚目のマスタープレート使用	2000枚目のマスタープレート使用
2(本願発明)	化合物製造例2	1.45	1.42	2	鮮明	鮮明
3(本願発明)	化合物製造例3	1.46	1.39	5	//	//
4(本願発明)	化合物製造例4	1.42	1.36	4	//	//
5(本願発明)	化合物製造例5	1.45	1.42	2	//	//
6(比較例)	ジイソブチレン-マ レイン酸半オクタデ シルアミド共重合体	1.48	1.04	30	//	細線の切れ発生。 カブリ増加。

表1で明らかな様に、本願発明のポリマーを用いた実施例2～5では、得られたマスタープレートの最高画像濃度が高く、しかも2000枚処理した後も濃度低下が低い。しかし比較のために行つた実施例6では、1枚目のマスター濃度は高いが2000枚目のものは濃度低下が大きく、これを用いて印刷した印刷物は印刷画像の細線の切れが目立ち、非画像部にカブリが見られた(2000枚目のマスタープレートの非画像部も濃度が0.10あり1枚目のものより増加していた)。

#### 実施例7

実施例1で得た白色樹脂分散物100gに、微粉細にしたスミカロンネイビーブルー(住友化学(株)製)5gを添加し、温度100℃で5時間攪拌した。冷却後、200メツシュのナイロン布を通して青色の樹脂分散物を\*

\*得た。このものは平均粒径0.18μmの樹脂であつた。

上述の青色の樹脂分散物35g及び化合物製造例5で得たポリマー0.035gを、イソデカン1ℓに分散することにより液体现像剤を作製した。この液体现像剤を用いて、実施例1に記した方法で試験した。

製版1枚目のマスタープレート及び2000枚目のマスタープレートとも得られた像は、各々良好な連続階調像であり、該画像の光学濃度の最大は、それぞれ1.40及び1.38であつた。又最小(カブリ)は双方とも0.06であつた。

上記1枚目及び2000枚目のマスタープレートを常法に従つてそれぞれ3000枚印刷した所、3000枚印刷後も鮮明な印刷物を得ることができた。

フロントページの続き

- (56)参考文献 特開 昭60-175060(JP, A)  
特開 昭50-39549(JP, A)  
特公 昭49-26596(JP, B1)